

(19)

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11)

N° de publication :

2.091.516

(21)

N° d'enregistrement national :

71.17206

(A n'utiliser que pour
le classement et les
commandes de reproduction.)

(A utiliser pour les paiements d'annuités,
les demandes de copies officielles et toutes
autres correspondances avec l'I.N.P.I.)

(15) BREVET D'INVENTION

PREMIÈRE ET UNIQUE
PUBLICATION

(22)

Date de dépôt..... 12 mai 1971, à 16 h 10 mn.

Date de la décision de délivrance..... 20 décembre 1971.

Publication de la délivrance..... B.O.P.I. — «Listes» n. 2 du 14-1-1972.

(51)

Classification internationale (Int. Cl.)... C 07 c 43/00//A 61 k 7/00; C 11 d 1/00.

(71)

Déposant : Société anonyme dite : L'OREAL, résidant en France.

(73)

Titulaire : *Idem* (71)

(74)

Mandataire : Alain Casalonga, 8, avenue Percier, Paris (8).

(54)

Polycondensation du glycidol sur les α -diols à chaîne grasse en catalyse alcaline, produits
ainsi obtenus et leur utilisation.

(72)

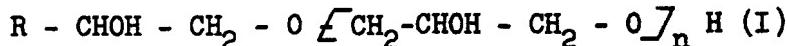
Invention de : Guy Vanlerberghe et Henri Sebag.

(33) (32) (31)

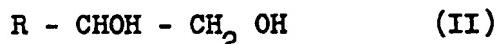
Priorité conventionnelle : Demande de brevet déposée dans le Grand-Duché de Luxembourg,
le 12 mai 1970, n. 60.900 au nom de la demanderesse.

La présente invention a pour objet un procédé de préparation de composés non ioniques polyhydroxylés, par polycondensation du glycidol sur les α -diols à chaîne grasse, en catalyse alcaline et les composés ainsi obtenus.

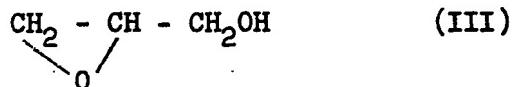
- 5 Ce procédé qui permet de préparer des agents de surface non ioniques de formule:



dans laquelle R désigne un radical ou un mélange de radicaux aliphatiques, cycloaliphatiques arylaliphatiques ayant de 7 à 21 10 atomes de carbone, les chaînes aliphatiques pouvant être saturées ou non saturées, linéaires ou ramifiées et pouvant comporter des atomes d'oxygène et/ou de soufre et en particulier 1 à 6 et de préférence 2 à 4 groupements éther, thioéther et/ou hydroxyméthylène, n est un nombre quelconque entier ou décimal supérieur à 1 15 et égal ou inférieur à 10 et désigne le degré de polymérisation moyen; est caractérisé par le fait que l'on condense sur un α -diol de formule :



où R a la signification précitée, en présence d'un catalyseur 20 alcalin ou d'un mélange de catalyseurs alcalins, n molécules de glycidol de formule :



- 25 Comme exemples de radicaux représentés par R on peut citer les suivants :

a) hexyle, octyle, décycle, dodécycle, tétradécycle, hexadécycle, octadécycle, eicosyle, heneicosyle

b) $R' - O - \text{CH}_2 -$

30 $R' - S - \text{CH}_2 -$

$R' - S - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - O - \text{CH}_2 -$

$R' - S - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - O - \text{CH}_2 -$

$R' - \text{CHOH} - \text{CH}_2 - O - \text{CH}_2 -$

$R' - \text{CHOH} - \text{CH}_2 - S - \text{CH}_2 -$

35 R' désignant l'un des radicaux figurant sous a)

c) $\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_5 - \text{CHOH} - (\text{CH}_2)_{10} - \text{CH}_2 - O - \text{CH}_2 -$

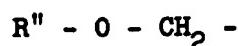
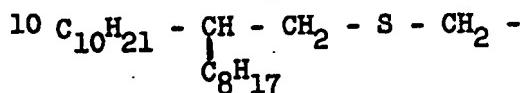
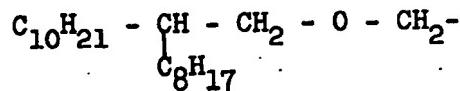
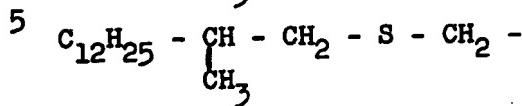
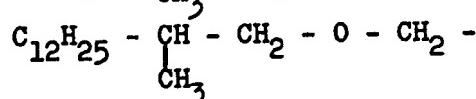
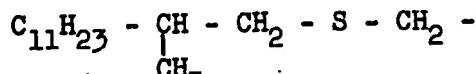
$\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_6 - \text{CHOH} - (\text{CH}_2)_9 - \text{CH}_2 - O - \text{CH}_2 -$

$\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_7 - \text{CHOH} - (\text{CH}_2)_8 - \text{CH}_2 - O - \text{CH}_2 -$

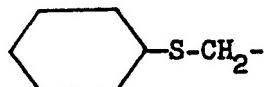
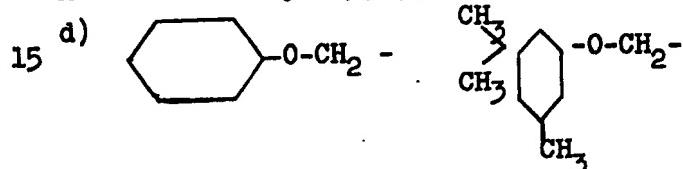
$\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_5 - \text{CHOH} - (\text{CH}_2)_{10} - \text{CH}_2 - S - \text{CH}_2 -$

40 $\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_6 - \text{CHOH} - (\text{CH}_2)_9 - \text{CH}_2 - S - \text{CH}_2 -$

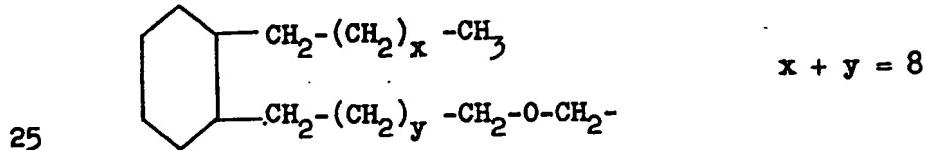
$\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_7 - \text{CHOH} - (\text{CH}_2)_8 - \text{CH}_2 - \text{S} - \text{CH}_2 -$
 $\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_7 - \text{CHOH} - \text{CHOH} - (\text{CH}_2)_7 - \text{CH}_2 - \text{O} - \text{CH}_2 -$
 $\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_7 - \text{CHOH} - \text{CHOH} - (\text{CH}_2)_7\text{CH}_2 - \text{S} - \text{CH}_2 -$
 $\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_5 - \text{CHOH} - \text{CH}_2 - \text{CHOH} - \text{CHOH} - (\text{CH}_2)_7\text{CH}_2\text{OCH}_2 -$
5 $\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_7 - \text{CH} = \text{CH} - (\text{CH}_2)_7 - \text{CH}_2 - \text{O} - \text{CH}_2 -$
 $\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_7 - \text{CH} = \text{CH} - (\text{CH}_2)_7 - \text{CH}_2 - \text{S} - \text{CH}_2 -$
 $\text{CH}_2 = \text{CH} - (\text{CH}_2)_8 - \text{CH}_2 - \text{O} - \text{CH}_2 -$
 $\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_5 - \text{CHOH} - \text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CH} - (\text{CH}_2)_7 - \text{CH}_2 - \text{O} - \text{CH}_2 -$
 $\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_5 - \text{CHOH} - \text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CH} - (\text{CH}_2)_7 - \text{CH}_2 - \text{S} - \text{CH}_2 -$
10 $\text{C}_{6\text{H}}_{13} - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} - \text{S} - \text{CH}_2 -$
 $\text{C}_{8\text{H}}_{17} - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} - \text{S} - \text{CH}_2 -$
15 $\text{C}_{10\text{H}}_{21} - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} - \text{S} - \text{CH}_2 -$
 $\text{C}_{12\text{H}}_{25} - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} - \text{S} - \text{CH}_2 -$
20 $\text{C}_{14\text{H}}_{29} - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} - \text{S} - \text{CH}_2 -$
 $\text{C}_{16\text{H}}_{33} - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} - \text{S} - \text{CH}_2 -$
 $\text{C}_{18\text{H}}_{37} - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} - \text{S} - \text{CH}_2 -$
25 $\text{C}_{4\text{H}}_9 - \underset{\text{C}_{2\text{H}}_5}{\text{CH}} - \text{CH}_2 - \text{O} - \text{CH}_2 -$
 $\text{C}_{4\text{H}}_9 - \underset{\text{C}_{2\text{H}}_5}{\text{CH}} - \text{CH}_2 - \text{S} - \text{CH}_2 -$
30 $\text{C}_{9\text{H}}_{19} - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} - \text{CH}_2 - \text{O} - \text{CH}_2 -$
 $\text{C}_{9\text{H}}_{19} - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} - \text{CH}_2 - \text{S} - \text{CH}_2 -$
35 $\text{C}_{10\text{H}}_{21} - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} - \text{CH}_2 - \text{O} - \text{CH}_2 -$
 $\text{C}_{10\text{H}}_{21} - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} - \text{CH}_2 - \text{S} - \text{CH}_2 -$
40 $\text{C}_{11\text{H}}_{23} - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} - \text{CH}_2 - \text{O} - \text{CH}_2 -$



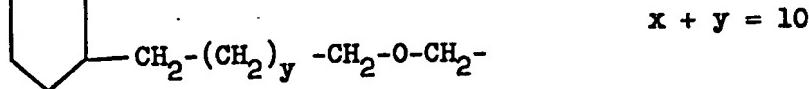
$R'' =$ tétraméthyl- 3, 7, 11, 15 hexadécyle



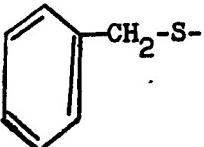
20



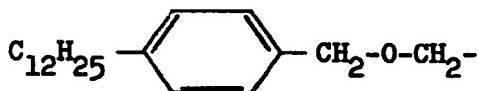
30 e)



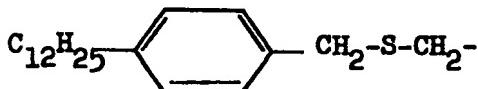
35



40



5



R peut d'autre part désigner un mélange de radicaux ci-dessus mentionnés.

La condensation du glycidol sur les alcools en présence 10 de catalyseurs alcalins est connue, en particulier par les brevets U.S.A. n° 2 089 569 et 2 131 142 de Ludwig ORTHNER et Claus HEUCK.

Cependant, le procédé indiqué dans ces brevets ne permet pas d'obtenir des produits suffisamment solubles à partir d'alcools gras simples ou comportant un groupement éther ou thioéther. 15 En effet, le glycidol se condense en grande partie sur lui-même en formant des polyglycérols non miscibles avec les composés à chaîne lipophile. Ceci n'est pas surprenant puisque le glycidol est bien connu pour sa grande tendance à se polymériser à la température ordinaire en présence de catalyseurs basiques tels 20 que la méthylamine, la pyridine, la soude, la potasse ou le méthylate de sodium, et cette tendance à la polymérisation est signalée, notamment dans J. Polymer Sci. Pt.A-1, 4(5), 1253-9(1966) (Eng). Voir aussi Chemical Abstract Vol. 64, 19781.

Il est par contre très surprenant de constater que par 25 addition lente du glycidol aux α -diols à longue chaîne, à la température de 120-180°C et de préférence de 140 à 150°C, en présence de catalyseurs alcalins, le milieu réactionnel reste parfaitement homogène et que l'hydro-solubilité est atteinte pour un degré de polymérisation moyen n relativement faible.

30 Les α -diols semblent donc bien constituer un groupe particulier de la classe des alcools, qu'il s'agisse d'alcools simples ou d'alcools comportant un groupement éther et/ou thio-éther.

La polycondensation du glycidol est réalisée de préférence en atmosphère inerte, par exemple d'azote. Il se forme un 35 mélange de composés répondant tous à la formule générale (I), mais pour lesquels le nombre de molécules de glycidol fixées peut être supérieur ou inférieur à la valeur statistique moyenne correspondant au nombre de molécules de glycidol mises en oeuvre pour une 40 molécule de mercaptan. Il en résulte qu'on obtient un mélange de

composés avec différentes valeurs pour n, autrement dit ayant des chaînes hydrophiles plus ou moins longues, l'ensemble des valeurs n étant réparti statistiquement autour d'une valeur moyenne correspondant au nombre de molécules de glycidol mises en oeuvre pour une molécule d' α -diol.

- On peut préparer les α -diols de formule (II) utilisés comme matières de départ par des procédés classiques tels que :
- hydroxylation des dérivés non saturés, -hydrolyse des cycles oxiranes substitués,
 - 10 - condensation de mercaptans à chaîne grasse sur le glycidol,
 - condensation de thioglycérol sur les halogénures d'alcoyles ou sur les α -oléfines à chaînes grasses,
 - condensation du glycérol, de l'isopropylidène glycérol et du thioglycérol sur les oxiranes substitués ou sur les tosylates 15 ou mésylates d'alcoyle etc.

On utilise comme catalyseurs basiques des hydroxydes ou des alcoolates alcalins, de préférence de sodium ou de potassium, dans les proportions de 0,5 à 10 moles % et de préférence de 4 à 8 moles % par rapport aux diols mis en oeuvre.

20 L'addition du glycidol au milieu réactionnel se fait lentement. Elle peut durer de quelques minutes à plusieurs heures (jusqu'à 4 heures environ).

Dans le cas de thioéthers polyhydroxylés, on peut préparer les sulfoxydes correspondants selon un procédé connu par 25 addition d'eau oxygénée à 30-35% en présence éventuellement de 0,5 à 10% en poids d'un acide carboxylique inférieur, par exemple d'acide acétique, ce qui permet d'utiliser moins de glycidol pour obtenir l'hydrosolubilité.

L'invention a également pour objet les produits obtenus 30 selon le procédé ci-dessus décrit. Pour la plupart ce sont des pâtes plus ou moins consistantes dont les propriétés diffèrent selon la nature du radical R, du groupement intermédiaire éther, thioéther, ou hydroxyméthylène quand ils existent et du degré de polymérisation moyen n.

35 Ce sont des agents de surface et selon le cas des moussants, mouillants, épaisseurs, peptisants ou émulsionnateurs. Leur hydrosolubilité est obtenue avec un degré de polymérisation n relativement faible.

Ainsi par exemple les produits pour lesquels la partie lipophile est constituée de 11 à 14 atomes de carbone sont 40

des moussants remarquables en comparaison des composés non ioniques classiques, et ceci pour des valeurs de n sensiblement plus faibles.

Avec des chaînes hydrocarbonées plus longues on obtient 5 plutôt des produits épaississants ou émulsionnants. Les émulsionnats de ce type sont plus particulièrement efficaces pour les huiles polaires et produits similaires.

La nature même des groupements hydrophiles de ces composés non ioniques permet en outre une très bonne compatibilité 10 avec les solutions concentrées d'alcalis, propriété qui permet leur utilisation dans l'industrie textile, par exemple pour le mercerisage.

La présente invention a également pour objet des compositions destinées à être utilisées en cosmétique, en particulier 15 des shampoings, des teintures pour cheveux, des dispersions ou des émulsions, ces compositions étant essentiellement caractérisées par le fait qu'elles contiennent au moins un produit de formule (I) dans une proportion de 1 à 50% et de préférence de 3 à 25%.

20 La présente invention a encore pour objet des dispersions et des émulsions, en particulier d'huiles polaires plus spécialement sous forme "huile dans l'eau". Comme exemples d'huiles polaires on peut citer les huiles végétales telles que l'huile d'arachide, l'huile de ricin; les triglycérides d'acides gras 25 tels que ceux des acides octanoliques et décanoïques; des alcools gras tels que l'octyl-2 dodecanol-1; les alkyl-esters d'acides gras tels que ceux des acides adipiques, myristique, palmitique; les solvants tels que le chlorobenzène.

Les émulsions "huile dans l'eau" peuvent renfermer de 10 30 à 60% d'huile, 5 à 20% d'émulsionnant et 30 à 80% d'eau.

Les composés non ioniques polyhydroxylés selon la présente invention peuvent également être utilisés pour disperser les savons alcalino-terreux et en particulier les savons de calcium et de magnésium. On peut donc les utiliser dans les bains de mousse 35 pour éviter l'action gênante des savons alcalino-terreux.

Par gramme de savons à disperser on utilise 0,02-1 g et de préférence 0,1-0,2 g de composés de formule (I) dans 100 ml de solution à 400 ppm de chlorure de calcium.

L'essai utilisé pour mettre en évidence cette propriété 40 té est celui qui a été proposé par J. Alba Mendoza et C. Gomez

Herrera au 5ème Congrès International de la détergence à BARCELONE en 1968.

Le tableau ci-après indique, pour quelques composés de formule I, dont la préparation figure dans les exemples décrits ci-après, les quantités minima Q (en milligrammes) nécessaires pour disperser dans les conditions d'essais décrits par Alba Mendoza, 25 mg d'oléate de sodium dans 50 ml d'eau d'une dureté correspondant à une teneur de 400 ppm de chlorure de calcium.

Le lauryl sulfate de sodium figurant sur le tableau a été choisi comme témoin, car il représente le type de dispersant moyen pour les savons alcalino-terreux.

	Composés de l'exemple	Q mg
15	1	5 < Q < 10
	2	5 < Q < 6
	4	5 < Q < 10
	8	5 < Q < 10
20	témoin : Lauryl sulfate de sodium	68

Les compositions, dispersions et émulsions peuvent être conditionnées en bombe aérosol. Elles peuvent également renfermer divers adjuvants, par exemple d'autres composés tensioactifs.

La compatibilité de la plupart des composés de formule (I) avec des solutions aqueuses d'hydroxyde alcalins, par exemple avec NaOH à 40% est une de leurs propriétés remarquables et permet leur utilisation dans l'industrie textile, par exemple pour le mercerisage.

30 Exemple 1

Préparation d'un mélange de composés de formule (I) dans laquelle R désigne un mélange de radicaux alkyles comportant de 9 à 12 atomes de carbone, n représente une valeur statistique moyenne de 3,5 par polymérisation du glycidol sur un mélange 35 d' α -diols en C₁₁ - C₁₄ vendu par la Société Archer Daniels Midland, Minneapolis (U.S.A.) sous le nom de "ADOL 114".

A 54 g du mélange de diols précités ayant un indice d'hydroxyde de 520 on ajoute 3,75 ml d'une solution de méthylate de sodium dans le méthanol à la concentration de 4,6 meq/g

(milliéquivalent/gramme). On chauffe jusqu'à la température de 155°C en éliminant le méthanol et on introduit, goutte à goutte, en l'espace de 70 minutes, 72 g de glycidol (0,87 équivalents en époxyde).

5 Le produit ainsi obtenu est une huile épaisse et brune parfaitement soluble dans l'eau et dans la scude à 40%. Le point de Kraft pour une solution à 1% est inférieur à 10°C. Le point de trouble pour une solution à 0,5% est supérieur à 100°C, aussi bien en eau déminéralisée qu'en eau contenant 10% de NaCl.

10 Les hauteurs de mousse mesurées à l'aide de l'appareil de Ross-Miles pour des concentrations de 0,05%, 0,2% et 0,5% à 35°C dans l'eau dure sont respectivement de 13 cm, 18,5 cm et 20 cm.

Appliqué en solution aqueuse à 5% dans les yeux de lapins, le produit est absolument inoffensif.

15 Exemple 2

Préparation d'un mélange de composés de formule (I) dans laquelle R désigne un mélange de radicaux alkyles comportant de 13 à 16 atomes de carbone, n représente une valeur statistique moyenne de 3,1 par polycondensation du glycidol sur un mélange 20 d'α-diols en C₁₅-C₁₈, vendu par la société Archer Daniels Midland sous le nom de "ADOL 158".

A 43 g de mélange de diols précités ayant un indice d'hydroxyle de 430, on ajoute 1 ml de solution de méthylate de sodium dans le méthanol à la concentration de 4,6 meq/g et à 25 155°C; goutte à goutte, en l'espace de 105 minutes, 38 g de glycidol.

Le produit obtenu est soluble dans l'eau en présentant une très légère opalescence.

Le point Kraft est inférieur à 0°C.

30 Le point de trouble pour une solution de 0,5% est supérieur à 100°C aussi bien en eau déminéralisée qu'en eau contenant 10% de NaCl.

Exemple 3

Préparation d'un mélange de composés de formule générale (I), dans laquelle R désigne le radical R'-S-CH₂-, R' représentant un mélange de radicaux alkyles à chaîne droite et ramifiée en C₁₂-C₁₅ dont environ 14% de méthyl-2-alcanols et vendu par la Société Shell sous le nom de "Dobanol 25", n représente une valeur statistique moyenne de 2,5.

40 Dans un premier stade on prépare les alkyl thioéthers

de glycérol par réaction du mélange d'alcools précité sur le méthane sulfochlorure, puis condensation du thioglycérol en milieu alcalin.

On mélange 205 g (1 mole) de "Dobanol 25" avec 101 g de 5 triéthylamine dans 250 ml de benzène et on introduit en 90 minutes à 30-40°C 114 g (1 mole) de méthane sulfochlorure. Après 1 h d'agitation supplémentaire le taux de réaction est de 97,5%.

Après filtration du chlorhydrate de triéthylamine, on ajoute la quantité stoechiométrique de dérivé sodé du thioglycérol 10 en atmosphère d'azote. On porte le milieu réactionnel à 100°C en éliminant partiellement le benzène et en ajoutant en cours de réaction 30 ml de méthanol pour éviter l'épaississement de la masse réactionnelle.

L'alkyl thioglycérol est ensuite relargué avec 100 ml 15 d'eau, décanté puis séché sous vide jusqu'à la température de 100°C.

A 65 g (0,2 mole) de produit ainsi obtenu, on ajoute 2 ml de solution méthanolique de méthylate de sodium à 4,6 meq/g. On chauffe jusqu'à la température de 155°C et l'on introduit, 20 goutte à goutte, en 90 minutes, 0,5 mole de glycidol.

Le thioéther ainsi préparé, peut être oxydé en sulfoxyde avec les quantités stoechiométriques d'eau oxygénée en présence de 0,5% d'acide acétique, en donnant un produit soluble dans l'eau.

Son point de Kraft à 1% est de 19°C. Son point de trouble à 0,5% est de 80°C en eau déminéralisée et de 68°C en eau contenant 10% de NaCl.

Les hauteurs de mousse mesurées à l'aide de l'appareil de Ross-Miles, à 35°C en eau dure sont respectivement de 10,5 cm, 30 16,5 cm et 18 cm pour des concentrations de 0,05%, 0,2% et 0,5%.

Exemple 4

Préparation d'un mélange de composés sensiblement identique à celui de l'exemple 3, avec la différence que n représente une valeur statistique moyenne de 3. Cette légère augmentation de la valeur de n a pour conséquence une augmentation du domaine de solubilité du sulfoxyde polyhydroxylé, c'est-à-dire un abaissement du point de Kraft à 8°C et une élévation du point de trouble au-dessus de 100°C en eau déminéralisée, et à 85°C en eau contenant 10% de NaCl.

40 Les hauteurs de mousse sont en revanche peu modifiées.

Elles sont respectivement de 10,5 cm, 15,5 cm et 18,5 cm.

Exemple 5

Préparation d'un mélange de composés de formule générale (I) dans laquelle R désigne un radical $R'-S-CH_2-$, R' étant 5 un groupement oleyle (il s'agit du reste hydrocarboné dérivé de l'acide oléique), et n représente une valeur statistique moyenne de 6.

Dans un premier stade on prépare l'oléyl-thioglycérol par addition de 78 g d'alcool oleyle (0,3 mole) à 30 g de 10 triéthylamine dans 40 ml de benzène. On ajoute ensuite à température ordinaire en 75 minutes 34 g de méthane sulfochlorure.

Après une nuit à la température de 25°C la réaction est totale. On filtre le chlorhydrate de triéthylamine formé et on ajoute le dérivé sodé du thioglycérol. On élimine partiellement 15 le benzène et on ajoute 50 ml de méthanol. Après 2 h 1/2 à 3 h d'agitation à 40-45°C, le taux de réaction est de 95%.

On relargue le thioéther obtenu avec 50 ml d'eau à la température de 70°C et on le déshydrate sous vide à 95°C.

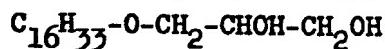
On ajoute la quantité théorique de glycidol à 155°C, 20 en présence de 3 ml de solution méthanolique de méthylate de sodium pour avoir une moyenne statistique de 6 motifs $-CH_2-CHOH-CH_2-O-$ par chaîne grasse. On obtient une pâte brune soluble dans l'eau avec une légère opalescence et parfaitement soluble dans NaOH à 40%.

25 Le point de Kraft est inférieur à 0°C. Le point de trouble est supérieur à 100°C dans l'eau déminéralisée.

Exemple 6

Préparation d'un mélange de composés de formule générale (I) dans laquelle R désigne le radical $C_{16}H_{33}-O-CH_2-$, et 30 n représente une valeur statistique moyenne de 4.

On prépare ce mélange de composés par polycondensation du glycidol, dans les mêmes conditions que dans les exemples précédents, sur l'éther cétylique du glycérol de formule



35 préparé comme suit:

A 976 g (4 moles) d'alcool cétylique on ajoute 3,5ml de solution acétique de fluorure de bore, puis goutte à goutte, en l'espace de 2 heures, 407 g(4,4 moles) d'épichlorhydrine à 70-75°C.

On lave le produit obtenu trois fois avec 700 ml 40 d'eau à la température de 80°C puis on le distille à 178-185°C sous

une pression de 0,5 à 1 mm Hg.

A 327 g (0,98 mole) de dérivé chloré ainsi obtenu on ajoute 330 g d'alcool tertiobutylique, puis à 50°C 200 g (2 moles) de NaOH à 40%. On maintient ensuite le milieu réactionnel à 80°C pendant 30 minutes. On ajoute alors 200 ml d'eau pour relarguer le cétyl glycidyléther que l'on distille après élimination de l'alcool tertiobutylique à 150°C - 155°C/0, 1 mm.

Pour obtenir l' α -diol correspondant on prépare dans une phase intermédiaire l'ester acétique par chauffage de 210 g 10 (0,7 mole) de cétyl glycidyléther avec 46 g (0,77 mole) d'acide acétique glacial en présence de 9 à 10 ml de triéthylamine pendant 2 à 4 heures.

L'ester acétique est ensuite saponifié en milieu alcoolique et lavé trois fois à l'eau bouillante.

15 A 32 g (0,1 mole) de monoéther cétylique du glycérol obtenu on ajoute 1,5 ml de méthylate de sodium en solution dans le méthanol, puis en 3 heures, 30 g (0,4 mole) de glycidol à la température de 155°C.

Le produit ainsi préparé se présente sous la forme 20 d'une cire marron clair, inodore, parfaitement soluble dans l'eau et dans le NaOH à 40%.

Le point de Kraft pour une solution à 1% est de 42°C. Le point de trouble pour une solution à 0,5% est supérieur à 100°C, aussi bien en eau déminéralisée qu'en eau contenant 10% 25 de NaCl.

Exemple 7

Préparation d'un mélange de composés de formule générale (I) dans laquelle R désigne le radical $C_{12}H_{25}-S-CH_2-CH_2-$ CH_2-O-CH_2- , n représente une valeur statistique moyenne de 3.

30 Ce mélange de composés est préparé par polycondensation du glycidol sur le dodécyl-thio-propyl éther du glycérol. Ce dernier produit est obtenu par addition de 30,5 g (0,15 mole) de lauryl mercaptan à 20 g (0,15 mole) d'allyl éther de glycérol \swarrow préparé selon le procédé indiqué par Daniel Swern JACS Vol.71 35 (1949) page 115⁴⁷ en présence de 0,25 g d'azodiisobutyronitrile et à la température de 70°C. Durée de la réaction 1 h 1/2.

A 25 g (0,075 mole) de dodécyl-thio-propyl éther du glycérol ainsi préparé on ajoute 1 ml de solution méthanolique de méthylate de sodium à 5,2 meq/g, puis goutte à goutte à 150°C 40 en l'espace d'une heure, 18 g de glycidol (0,22 équivalents en

époxyde).

Le mélange de produits obtenu est soluble dans l'eau. Le point de Kraft pour une solution à 1% est de 6°C. Le point de trouble, à une concentration de 0,5% est supérieur à 100°C dans 5 l'eau déminéralisée et il est de 79°C dans l'eau contenant 10% de NaCl.

Exemple 8

Préparation d'un mélange de composés de formule générale (I) dans laquelle R désigne le radical $R'-\text{CH}_2\text{OH}-\text{CH}_2-\text{S}-\text{CH}_2-$, R' étant un mélange de groupements alkyles de nonyle à dodécyle, n représente la valeur statistique moyenne de 3.

L' α -diol de départ est préparé par condensation du thioglycérol sur un mélange d'oxiranes à chaîne grasse, commercialisé sous le nom de NEDOX 1114 par la Sté ARCHER DANIELS 15 MIDLAND (ADM).

A 21,5 g de thioglycérol (0,2 mole) on ajoute 2 g de solution méthanolique de méthylate de sodium (0,01 mole) puis, goutte à goutte, à la température de 80° - 85°C, 42,8 g (0,2 équivalent) de NEDOX 1114.

20 La réaction est exothermique pendant toute la durée de l'addition qui est de 20 minutes.

On opère en atmosphère d'azote.

Cinq minutes après la fin de l'addition, il ne reste plus de groupement -SH libre. On chauffe jusqu'à la température de 25 150°C en éliminant le méthanol de la solution de méthylate de sodium et on ajoute, goutte à goutte, en 90 minutes 48 g (0,6 équivalents) de glycidol.

Le produit obtenu est une huile épaisse de couleur brune, soluble dans l'eau et dans NaOH à 40%.

30 Le point de Kraft est inférieur à 0°C.

Le point de trouble est de 65°C dans l'eau déminéralisée et de 45°C dans une solution aqueuse à 10% de NaCl.

Les hauteurs de mousse mesurées à l'aide de l'appareil de Ross-Miles, pour des concentrations de 0,05%, 0,2% et 0,5% sont 35 respectivement de 4,5 cm, 11 cm et 16 cm.

Exemple 9

Préparation d'un mélange de composés de formule générale (I) dans laquelle R désigne le radical $C_{12}H_{25}\text{--}\text{C}_6\text{H}_4\text{--CH}_2-\text{S}-\text{CH}_2-$,

40 n ayant la valeur statistique moyenne de 3,5.

Le dodécylbenzyl-thio-propane diol est préparé par condensation à 60°C de 17,5 g (0,06 mole) de dodécylbenzyl mercaptan sur 4,8 g (0,06 équivalent) de glycidol en présence de 0,9 ml de solution méthanolique de méthylate de sodium à 4,6 meq/g.

5 Le diol ainsi préparé est chauffé à 155°C, température à laquelle on ajoute, goutte à goutte, 16,5 (0,21 équivalent) de glycidol.

Le thioéther polyhydroxylé est une pâte brune dispersible dans l'eau.

10 Par oxydation avec les quantités stoechiométriques d'eau oxygénée en présence de 0,5% en poids d'acide acétique, on obtient un produit soluble dans l'eau, dont le point de Kraft est de 75°C et le point de trouble en eau déminéralisée est supérieur à 100°C.

Exemple 10

15 Préparation d'un mélange de composés de formule (I) dans laquelle R désigne le radical dodécyle et n représente la valeur statistique moyenne de 3,5 par polycondensation du glycidol sur le tétradécane diol-1,2.

Le tétradécane diol-1,2 utilisé est préparé par hydroxylation du tétradécène-1,2 commercialisé par la Société "Gulf Oil Company - Houston (Texas) U.S.A.", selon la méthode indiquée dans "Organic Reactions" volume VII, pages 399-400 de Roger Adams.

On ajoute à 46 g (0,2 mole) de tétradécane diol-1,2, 3 ml de solution de méthylate de sodium dans le méthanol à la concentration de 4,96 meq/g. On chauffe jusqu'à la température de 155°C, on élimine le méthanol et on introduit, à cette température, goutte à goutte, en 1 heure 15 minutes 52 g de glycidol (0,7 mole) sous atmosphère d'azote.

Le produit ainsi obtenu se présente, à froid, sous forme 30 d'une cire marron clair, soluble dans l'eau et dans la soude à 40%.

Le point de trouble est supérieur à 100°C aussi bien en eau déminéralisée qu'en eau contenant 10% de NaCl.

Les hauteurs de mousse mesurées à l'aide de l'appareil de Ross-Miles pour les concentrations de 0,05%, 0,2% et 0,5% à 35°C 35 dans l'eau dure sont respectivement de 10 cm, 19 cm et 21 cm.

Exemple 11

Préparation d'un mélange de composés de formule (I) dans laquelle R désigne un mélange des radicaux décyle et dodécyle et n la valeur statistique moyenne de 3, par polycondensation du 40 glycidol sur un mélange de 50%/50% en poids de dodécane diol-1,2

et de tétradécane dio-1,2.

Le mélange d'α-diols utilisé est préparé après hydroxylation des α-oléfines correspondantes par le procédé indiqué dans l'exemple précédent.

5 On ajoute à 400 g d'un tel mélange, soit 3,72 équivalents en groupements hydroxyles, 28,2 ml de solution de méthylate de sodium dans le méthanol à 4,96 meq/g.

On chauffe le mélange réactionnel jusqu'à 155°C en éliminant le méthanol et on ajoute, goutte à goutte, 414 g de 10 glycidol distillé (5,58 équivalents) en 3 heures 30 minutes.

Le mélange de composé ainsi obtenu est soluble dans l'eau et dans la soude à 40%.

Le point de Kraft est inférieur à 0°C et les points de trouble sont supérieurs à 100°C en eau déminéralisée et à 95°C 15 en eau à 10% de NaCl.

Les hauteurs de mousse mesurées à l'aide de l'appareil de Ross-Miles sont respectivement de 14 cm, 19 cm, et 20 cm pour les concentrations de 0,05%, 0,2% et 0,5%, à la température de 35°C dans l'eau dure.

20 Exemple 12

On prépare une émulsion très fine ayant la composition suivante en poids %

Mélange de composés préparés dans l'exemple 2	12%
Huile de paraffine	28%
Eau	60%

L'émulsion obtenue constitue un lait de nettoyage doux à l'application.

Exemple 13

On prépare une émulsion ayant la composition suivante 30 en poids %

Mélange de composés préparés dans l'exemple 2	6,3%
Monostéarate de glycérol	2,7%
Perhydrosqualène	15 %
Huile de Purcellin	6 %
Eau	70 %

Cette émulsion constitue une base de maquillage.

Exemple 14 Shampooing non ionique

Composés obtenus selon l'exemple 1	15 g
diéthanolamide laurique	2 g
carboxyméthyl cellulose	0,3g

Eau q.s.p. (quantité suffisante pour) 100 g

La solution a un pH de 7

Par application sur les cheveux, on obtient rapidement une mousse très abondante.

5 Exemple 15 Shampooing cationique

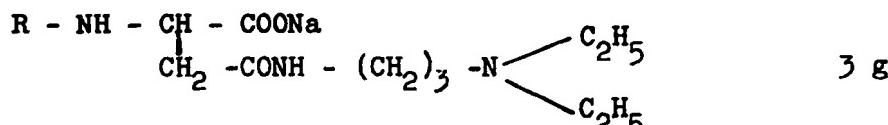
Composés obtenus selon l'exemple 1	7 g
bromure de diméthyl hydroxyéthyl cétyl ammonium	3 g
hydroxypropyl méthyl cellulose	0,25g
acide lactique q.s.p. pH 8	

10 Eau q.s.p. 100 g

La présence des composés préparés selon l'exemple 1 facilite la formation de la mousse et permet un rinçage plus aisément des cheveux. En outre, les cheveux se démèlent plus facilement que lorsque lavés avec un shampooing cationique courant.

15 Exemple 16 Shampooing pour bébés

Composés obtenus selon l'exemple 1	5 g
------------------------------------	-----



20 (R : reste hydrocarboné d'une amine de coprah).

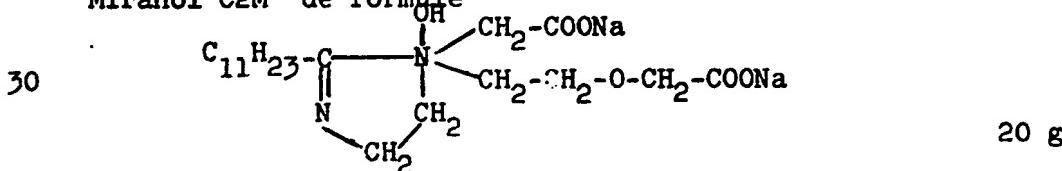
alcool laurique oxyéthyléné avec 12 moles d'oxyde d'éthylène par mole d'alcool	5 g
diéthanolamide laurique	1,5 g
acide lactique q.s.p. pH 5	

25 Eau q.s.p. 100 g

Exemple 17 Shampooing pour bébés

Composés obtenus selon l'exemple 1	8 g
------------------------------------	-----

"Miranol C2M" de formule



Alcools de lanoline oxyéthylénés avec 75 moles d'oxyde d'éthylène vendus sous la dénomination "LANTROL AWS" par Malstrom Chemical Corp. Linden N.J. U.S.A.

0,3g

35 Hydroxypropyl éthyl cellulose 0,3 g

Acide lactique q.s.p. pH 8

Eau q.s.p. 100 g

Cette composition et la précédente sont très peu irritantes pour les yeux tout en ayant un bon pouvoir moussant.

40 Elles conviennent comme shampoings pour bébés.

Exemple 18 Shampooing anionique

Composés obtenus selon l'exemple 1	10 g
Condensat d'acides gras de coprah sur des polypeptides vendu sous la dénomination "Maypon 4 CT" par Maywood-Division Stepan Chemicals -New Jersey (N.J.) U.S.A.	30 g
Condensat d'acide undécylénique sur des hydrolysats de protéines, vendu sous la dénomination "Maypon UD" par Maywood Division -Stepan Chemicals - New Jersey.	5 g
Carboxyméthyl cellulose	0,4 g
10 Eau q.s.p.	100 g

pH 7

Exemple 19 Shampooing colorant (moussant)

Composé selon l'exemple 1	10 g
nonylphénol oxyéthyléné avec 4 moles d'oxyde d'éthylène	30 g
15 diéthanolamide de coprah	15 g
alcool éthylique à 96°	5 g
propylèneglycol	15 g
ammoniaque à 22° Bé	12 ml
<u>Colorants :</u>	
20 sulfate de m. diamino-anisol	0,030g
résorcine	0,400g
m. aminophénol base	0,150 g
p. aminophénol base	0,087g
nitro p. phénylenediamine	0,004 g
25 p. toluylénediamine	1 g
sel de sodium de l'acide éthylénediamine tétra-acétique	3 g
bisulfite de sodium d = 1,32	1,200 ml
eau q.s.p.	100 g
30 On mélange dans un bol 50 grammes de cette composition avec la même quantité d'eau oxygénée à 20 volumes et on applique le gel obtenu sur les cheveux à l'aide d'un pinceau. On répartit en massant, jusqu'à obtention de mousse. On laisse agir pendant 30 minutes, on rince et on sèche.	
35 Sur un fond brun on obtient une nuance châtain.	

Exemple 20

Préparation de mélange de composés de formule générale

(I) dans laquelle R désigne le radical $R' - \text{CHOH} - \text{CH}_2 - \text{S} - \text{CH}_2$, R' étant un mélange de groupements alkyles de tridécyle à hexadécyle, n représente la valeur statistique moyenne de 9.

L' α -diol de départ est préparé par condensation du thioglycérol sur un mélange d'oxiranes à chaîne grasse commercialisée sous le nom de "NEDOX 1518" par la Société ARCHER DANIELS MIDDLELAND (USA).

5 A 5,4 g de thioglycérol (0,05 équivalent) on ajoute 0,7 g de solution méthanolique de méthylate de sodium à 4,9 meq/g puis, goutte à goutte, à la température de 80-85°C, 12,6 g (0,05 équivalent) de NEDOX 1518.

La réaction est exothermique pendant toute la durée 10 de l'addition qui est de 10 minutes. On opère en atmosphère d'azote. 15 minutes après la fin de l'addition, il ne reste plus de groupements -SH libres.

On chauffe jusqu'à la température de 150°C en éliminant le méthanol de la solution de méthylate de sodium et on 15 ajoute, goutte à goutte, en 45 minutes, 33,3 g (0,45 équivalent) de glycitol. Le produit obtenu est une cire de couleur brune soluble dans l'eau et dans NaOH à 40%. Le point de Kraft est de 30 à 32°C.

Le point de trouble est supérieur à 100°, aussi bien 20 dans l'eau déminéralisée que dans l'eau contenant 10% de NaCl.

Exemple 21

Composé de formule (I) préparé dans l'exemple 3	7 g
Sel de triéthanolamine du sulfate de dodécyltétradécyle	12 g
25 Diéthanolamide de coprah	8 g
Cellulose éthérifiée	3 g
Acide lactique q.s.p. pour pH 7	
Eau q.s.p.	100 g

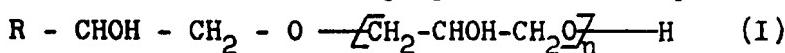
La composition se présente sous la forme d'un liquide 30 légèrement opalescent assez visqueux.

15 à 20 g de ce liquide dilués dans un bain, c'est-à-dire 100/150 litres d'eau, donnent naissance à un volume de mousse très important.

Cette mousse se caractérise par le fait qu'elle est 35 épaisse, consistante, tenace, très agréable et qu'elle ne s'effondre pas par l'emploi d'un savon, les sels de calcium et de magnésium se trouvant dans l'eau dure étant dispersés par le composé de formule (I).

REVENDICATIONS

1. Procédé de préparation de composés de formule



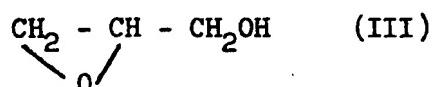
dans laquelle R désigne un radical ou un mélange de radicaux

- 5 aliphatiques, cycloaliphatiques ou arylaliphatiques, ayant de 7 à 21 atomes de carbone, les chaînes aliphatiques pouvant être saturées ou non saturées, linéaires ou ramifiées et pouvant comporter des atomes d'oxygène ou de soufre et en particulier des groupements éther, thioéther ou hydroxyméthylène, n est un nombre quelconque, entier ou décimal supérieur à 1 et égal ou inférieur à 10 et désigne le degré de polymérisation moyen; et caractérisé par le fait que l'on condense sur un α -diol de formule



où R a la signification précitée, en présence d'un catalyseur

- 15 alcalin ou d'un mélange de catalyseurs alcalins, n molécules de glycitol de formule



- 20 2. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé par le fait que les chaînes aliphatiques, saturées ou non saturées, linéaires ou ramifiées, comportent 1 à 6 groupements éther, thioéther ou hydroxyméthylène.

- 25 3. Procédé suivant la revendication 2, caractérisé par le fait que les chaînes aliphatiques, saturées ou non saturées, linéaires ou ramifiées, comportent 2 à 4 groupements éther, thioéther ou hydroxyméthylène.

- 30 4. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé par le fait que R désigne un radical ou un mélange de radicaux aliphatiques, cycloaliphatiques ou arylaliphatiques, les chaînes aliphatiques linéaires ou ramifiées étant saturées.

- 35 5. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé par le fait que R désigne un radical ou un mélange de radicaux aliphatiques, cycloaliphatiques ou arylaliphatiques, les chaînes aliphatiques linéaires ou ramifiées étant non saturées.

- 40 6. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé par le fait que R désigne un radical ou un mélange de radicaux aliphatiques, cycloaliphatiques ou arylaliphatiques, les chaînes aliphatiques saturées ou non saturées, linéaires ou ramifiées comportant un ou plusieurs groupements éther.

7. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé par le fait que R désigne un radical ou un mélange de radicaux aliphatisques, cycloaliphatiques ou arylaliphatiques, les chaînes aliphatisques saturées ou non saturées, linéaires ou ramifiées, comportant un ou plusieurs groupements thioéther.

8. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé par le fait que R désigne un radical ou un mélange de radicaux aliphatisques, cycloaliphatiques ou arylaliphatiques, les chaînes aliphatisques saturées ou non saturées, linéaires ou ramifiées, comportant des groupements éther et thioéther.

9. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé par le fait que R désigne un radical ou un mélange de radicaux aliphatisques, cycloaliphatiques ou arylaliphatiques, les chaînes aliphatisques saturées ou non saturées, linéaires ou ramifiées, comportant un ou plusieurs groupements hydroxyméthylène.

10. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé par le fait que R désigne un radical ou un mélange de radicaux aliphatisques, cycloaliphatiques ou arylaliphatiques, les chaînes aliphatisques saturées ou non saturées, linéaires ou ramifiées, comportant des groupements éther et hydroxyméthylène.

11. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé par le fait que R désigne un radical ou un mélange de radicaux aliphatisques, cycloaliphatiques ou arylaliphatiques, les chaînes aliphatisques saturées ou non saturées, linéaires ou ramifiées, comportant des groupements thioéther et hydroxyméthylène.

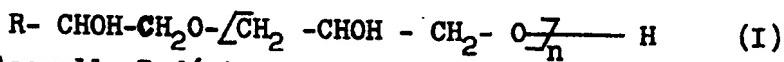
12. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé par le fait qu'on effectue la condensation à une température de 120 - 180°C.

13. Procédé suivant la revendication 12, caractérisé par le fait qu'on effectue la condensation à une température comprise entre 140 et 160°C.

14. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé par le fait qu'on utilise comme catalyseur basique des hydroxydes ou des alcoolates alcalins, de préférence de sodium ou de potassium dans les proportions de 0,5 à 10 moles % et de préférence de 4 à 8 moles % par rapport aux diols.

15. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé par le fait qu'on utilise comme catalyseur du méthylate de sodium en solution dans le méthanol.

16. Composés de formule



dans laquelle R désigne un radical ou un mélange de radicaux aliphatiques, cycloaliphatiques ou arylaliphatiques, ayant de 7 à

- 5 21 atomes de carbone, ces radicaux pouvant être saturés ou non saturés, linéaires ou ramifiés, et pouvant comporter des atomes d'oxygène ou de soufre et en particulier des groupements éther, thioéther, ou hydroxyméthylène, n est un nombre quelconque, entier ou décimal, supérieur à n et égal ou inférieur à 10 et
10 désigne le degré de polymérisation moyen.

17. Agent de surface non ionique contenant un ou plusieurs composés de formule



dans laquelle R désigne un radical ou un mélange de radicaux aliphatiques, cycloaliphatiques ou arylaliphatiques, ayant de 7 à 21 atomes de carbone, les chaînes aliphatiques pouvant être saturées ou non saturées, linéaires ou ramifiées et pouvant comporter des atomes d'oxygène ou de soufre et en particulier des groupements éther, thioéther ou hydroxyméthylène, n est un nombre quelconque, entier ou décimal, supérieur à 1 et égal ou inférieur à 10 et désigne le degré de polymérisation moyen.

18. Agent de surface suivant la revendication 17, caractérisé par le fait que les chaînes aliphatiques, saturées ou non saturées, linéaires ou ramifiées, comportent 1 à 6 groupements éther, thioéther ou hydroxyméthylène.

19. Agent de surface suivant la revendication 18, caractérisé par le fait que les chaînes aliphatiques, saturées ou non saturées, linéaires ou ramifiées, comportent 2 à 4 groupements éther, thioéther ou hydroxyméthylène.

- 30 20. Agent de surface suivant la revendication 17, caractérisé par le fait que R désigne un radical ou un mélange de radicaux aliphatiques, cycloaliphatiques ou arylaliphatiques, les chaînes aliphatiques étant saturées ou non saturées, linéaires ou ramifiées.

- 35 21. Agent de surface suivant la revendication 17, caractérisé par le fait que R désigne un radical ou un mélange de radicaux aliphatiques, cycloaliphatiques ou arylaliphatiques, les chaînes aliphatiques, saturées ou non saturées, linéaires ou ramifiées, comportant un ou plusieurs groupements éther.

22. Agent de surface suivant la revendication 17, caractérisé par le fait que R désigne un radical ou un mélange de radicaux aliphatiques, cycloaliphatiques ou arylaliphatiques, les chaînes aliphatiques, saturées ou non saturées, linéaires ou 5 ramifiées, comportant un ou plusieurs groupements thioéther.

23. Agent de surface suivant la revendication 17, caractérisé par le fait que R désigne un radical ou un mélange de radicaux aliphatiques, cycloaliphatiques ou arylaliphatiques, les chaînes aliphatiques, saturées ou non saturées, linéaires ou 10 ramifiées, comportant un ou plusieurs groupements hydroxyméthylène.

24. Agent de surface suivant la revendication 17, caractérisé par le fait que R désigne un radical ou un mélange de radicaux aliphatiques, cycloaliphatiques ou arylaliphatiques, les chaînes aliphatiques, saturées ou non saturées, linéaires ou 15 ramifiées, comportant des groupements éther et thioéther.

25. Agent de surface suivant la revendication 17, caractérisé par le fait que R désigne un radical ou un mélange de radicaux aliphatiques, cycloaliphatiques ou arylaliphatiques, les chaînes aliphatiques, saturées ou non saturées, linéaires ou 20 ramifiées, comportant des groupements éther et hydroxyméthylène.

26. Agent de surface suivant la revendication 17, caractérisé par le fait que R désigne un radical ou un mélange de radicaux aliphatiques, cycloaliphatiques ou arylaliphatiques, les chaînes aliphatiques, saturées ou non saturées, linéaires ou 25 ramifiées, comportant des groupements thioéther et hydroxyméthylène

27. Composition cosmétique, caractérisée par le fait qu'elle contient un ou plusieurs composés de formule (I).

28. Composition de shampooing pour cheveux, caractérisée par le fait qu'elle renferme un ou plusieurs composés de formule 30 (I) dans une proportion de 1 à 80%.

29. Composition de teinture pour cheveux, caractérisée par le fait qu'elle contient comme épaississant ou comme support de teinture ^{un}/ou plusieurs composés de formule (I) dans une proportion de 1 à 80%.

35 30. Composition suivant la revendication 27, caractérisée par le fait qu'elle se présente sous forme d'une dispersion.

31. Composition suivant la revendication 27, caractérisée par le fait qu'elle se présente sous forme d'une émulsion du type "huile dans l'eau".

40 32. Composition suivant les revendications 30 et 31,

caractérisée par le fait que la phase dispersée ou émulsionnée est une huile polaire.

33. Composition selon la revendication 32, caractérisée par le fait que l'huile polaire est une huile végétale, un triglycéride, un alcool gras, un alkyl ester inférieur d'acide gras ou un solvant organique chloré.

34. Composition cosmétique selon les revendications 27 à 33, caractérisée par le fait qu'elle peut être conditionnée en bombe aérosol.

10 35. Composition selon les revendications 27 à 33, caractérisée par le fait qu'elle contient des produits ou adjuvants habituellement utilisés en cosmétique, comme par exemple d'autres composés tensio-actifs.

36. Composition selon la revendication 27, caractérisée 15 par le fait qu'en plus des composés de formule (I) elle renferme d'autres tensio-actifs non ioniques, cationiques, anioniques, amphotères ou zwitterioniques.

37. Composition utilisable dans l'industrie textile caractérisée par le fait qu'elle renferme un ou plusieurs composés 20 de formule (I).